

Beschreibung

Mehrwandige Nanoröhre sowie Verfahren zum Oxidieren nur der äußeren Wand einer mehrwandigen Nanoröhre

5

Die Erfindung schafft eine mehrwandige Nanoröhre, bei der nur die äußere Wand oxidiert ist und ein Verfahren zum Oxidieren nur der äußeren Wand einer mehrwandigen Nanoröhre.

10 Mehrwandige Nanoröhren sind aus [1] bekannt.

Ferner sind aus [1] Kohlenstoff-Nanoröhren sowie Verfahren zu deren Herstellung bekannt [1]. Eine typische mehrwandige Nanoröhre hat einen Durchmesser von mehreren 10 nm, wobei die
15 Länge einer Nanoröhre mehrere Mikrometer betragen kann. Die Enden einer Nanoröhre sind typischerweise mit jeweils einem halben Fullerenmolekülteil gekappt, d.h. abgedeckt.

Eine Nanoröhre kann sowohl einwandig als auch mehrwandig
20 sein. Bei mehrwandigen Nanoröhren ist mindestens eine innere Nanoröhre von einer äußeren Nanoröhre coaxial umgeben [1].

Je nach Chiralität weisen Nanoröhren entweder die Eigenschaften eines Metalls oder die Eigenschaften eines Halbleiters auf. Diese Leitfähigkeit kann weiterhin durch
25 Anlegen eines elektrischen Feldes (sogenannter Feldeffekt) [2] und/oder durch Dotieren der Kohlenstoff-Nanoröhre mit Bornitrid gesteuert werden, wie in [3] beschrieben. Im letzteren Falle spricht man bei einer mit Boratomen und
30 Stickstoffatomen dotierten Nanoröhre auch von einer Bor-Nitrid-Nanoröhre.

Wegen der Eignung der Nanoröhre als metallische Leiter sowie als Halbleiter ist es im Rahmen der Nanoschalttechnik
35 wünschenswert, solche einwandigen und mehrwandigen Nanoröhren auf festen Substraten aufzubringen.

GR 00 P 14095 - Auslandsfassung

17626/22117

2

Bislang wurde dies dadurch erreicht, dass ein Substrat zum Beispiel durch Behandlung mit Trialkyl-substituierten Silazanverbindungen hydrophob gemacht wurde, und die Nanoröhre anschließend aufgrund Van der Waalschen Kräfte darauf fixiert wurde [4]. Eine derartige Aufbringung führt jedoch zu der Möglichkeit, dass die Nanoröhre auf dem Substrat verrutschen kann. Dieses Verrutschen beeinträchtigt sowohl den gewünschten vorgegebenen Aufbau als auch die langfristige Beständigkeit solcher, mit Nanoröhren konstruierter Schaltkreise erheblich.

Ferner wird in [5] das chemische Funktionalisieren von Nanoröhren zu Zwecken deren Immobilisierung auf Substraten beschrieben, und das Immobilisieren von Nanoröhren auf Substraten sowie die Verwendung hierbei von mehrwandigen Nanoröhren wird in [6] beschrieben.

Die Immobilisierung von Mikrosphären organischer und anorganischer Beschaffenheit auf Substraten wird in der [7] beschrieben.

Wegen des wachsenden Interesses in der Nanoschalttechnik besteht ein Bedürfnis für Nanoröhren mit der Verwendung in der Nanoschalttechnik gerechten elektronischen Eigenschaften.

Somit liegt der Erfindung das Problem zugrunde, solche Nanoröhren anzugeben.

Das Problem wird durch eine mehrwandige Nanoröhre mit einer äußeren Wand und zumindest einer inneren Wand gelöst, bei der nur die äußere Wand oxidiert ist und die zumindest eine innere Wand nicht oxidiert ist.

Eine solche selektive Oxidation nur der äußeren Wand einer mehrwandigen Nanoröhre bringt insbesondere zwei Vorteile mit sich.

Zum einen lässt sich eine mehrwandige Nanoröhre, bei der lediglich die äußere Wand oxidiert ist, kovalent und damit rutschfest auf einem Substrat binden.

- 5 Zum anderen führt die weitgehende Oxidation lediglich der äußeren Wand der mehrwandigen Nanoröhre einen elektrisch isolierenden Effekt herbei, so dass die äußere Wand der mehrwandigen Nanoröhre ihre Eigenschaft, den elektrischen Strom zu leiten, verliert.
- 10 Dahingegen übernimmt eine oder mehrere der inneren Nanoröhren der mehrwandigen Nanoröhre die Eigenschaft, den elektrischen Strom zu leiten, weil diese zumindest eine innere Nanoröhre der mehrwandigen Nanoröhre durch die äußere Wand der
- 15 mehrwandigen Nanoröhre von der chemischen Oxidation geschützt wird.
- Ein solches Beibehalten der Leitfähigkeit der zumindest einen inneren Nanoröhre unter Verlust der Leitfähigkeit der äußeren
- 20 Wand der mehrwandigen Nanoröhre ist im Hinblick auf die Konstruktion von Nanoschaltkreisen besonders vorteilhaft, denn eine solche äußere elektrische Isolierung ermöglicht den kreuzweisen Aufbau von solchen Nanoschaltkreisen, ohne dass es zu einem elektrischen Kurzschluss zwischen den sich
- 25 kreuzenden Nanoröhren kommt.

- Es ist in diesem Zusammenhang anzumerken, dass bei der gezielten chemischen Veränderung der äußeren Wand einer mehrwandigen Nanoröhren die elektrische Leitung durch die
- 30 mehrwandige Nanoröhre automatisch von der nächstinneren Nanoröhre übernommen wird. So wird analog zu einem mit Gummi abgeschirmten elektrischen Draht eine Nanostruktur geschaffen, die sich speziell zu leitenden Zwecken in Nanoschaltkreisen eignet.

35

Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung kann die mehrwandige Nanoröhre beispielsweise eine mehrwandige

Kohlenstoff-Nanoröhre oder eine mit Bornitrid dotierte mehrwandige Nanoröhre sein.

- 5 Erfindungsgemäß wird auch ein Verfahren zum Oxidieren nur der äußeren Wand einer mehrwandigen Nanoröhre angegeben. Gemäß diesem Verfahren wird zunächst eine mehrwandige Nanoröhre bereitgestellt. Die mehrwandige Nanoröhre wird sodann einer Oxidation unterzogen. Abschließend wird die so behandelte mehrwandige Nanoröhre isoliert.
- 10 Gemäß einem Ausführungsbeispiel des Verfahrens wird als mehrwandige Nanoröhre eine mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhre oder eine mit Bornitrid dotierte mehrwandige Nanoröhre verwendet.
- 15 Gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel des Verfahrens erfolgt die Oxidation der äußeren Wand der mehrwandigen Nanoröhre durch Umsetzung mit einer starken Säure.
- 20 Gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel des Verfahrens werden als starke Säure Salpetersäure, Schwefelsäure, Chromsäure, Carosche Säure, Perchlorsäure, Jodsäure oder organischen Persäuren verwendet.
- 25 Gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel des Verfahrens wird die Schwefelsäure als eine Mischung mit Wasserstoffperoxid eingesetzt.
- 30 Gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel des Verfahrens erfolgt die Oxidation der äußeren Wand der mehrwandigen Nanoröhre bei Raumtemperatur oder bis zur Siedetemperatur der jeweiligen Reaktionsmischung.
- 35 Ein Substrat weist eine darauf gebundene mehrwandige Nanoröhre auf, bei der nur die äußere Wand oxidiert ist.

Ein elektronisches Bauelement weist ein Substrat auf sowie auf dem Substrat gebundenen mehrwandige Nanoröhren, bei der nur die äußere Wand oxidiert ist.

5 Bei einem Verfahren zum Binden einer mehrwandigen Nanoröhre auf einem Substrat werden in einem ersten Schritt chemisch reaktive Gruppen auf der äußeren Wand der mehrwandigen Nanoröhre erzeugt und in einem zweiten Schritt wird die chemisch so modifizierte mehrwandige Nanoröhre mit dem
10 Substrat derart in Kontakt gebracht, dass zwischen den erzeugten chemisch reaktiven Gruppen auf der äußeren Wand der mehrwandigen Nanoröhre und dem Substrat kovalente chemische Bindungen entstehen.

15 Das Kohlenstoffgerüst der äußeren Wand der mehrwandigen Nanoröhre wird durch Erzeugung reaktiver Gruppen derivatisiert. Diese auf der äußeren Wand der mehrwandigen Nanoröhre erzeugten chemisch reaktiven Gruppen reagieren anschließend mit auf dem Substrat sich befindlichen Resten,
20 die geeignet sind, mit den chemisch reaktiven Gruppen auf der äußeren Wand der Nanoröhre zu reagieren, sodass eine kovalente Bindung zwischen diesen entsteht.

Als Substrat können Materialien, die solche chemisch reaktive
25 Gruppen aufweisen, verwendet werden. Zum Beispiel weisen Substrate auf Siliziumbasis, zum Beispiel Glas (SiO_2), Hydroxylgruppen auf. Alternativ kann als Substrat ein Material, das solche chemisch reaktive Gruppen nicht aufweist, mit einem weiteren Material beschichtet werden, das
30 solche chemisch reaktiven Gruppen aufweist. Bei dem Substrat sind als chemisch reaktive Gruppen Nukleophile besonders bevorzugt.

Als Derivatisierung der äußeren Wand der mehrwandigen
35 Nanoröhre ist beispielsweise die Oxidation einer großen Zahl sich in dieser Wand befindlichen Kohlenstoffatomen zur Erzeugung chemisch reaktiver Gruppen besonders geeignet.

Ferner kann vor dem Schritt des Inkontaktbringens mit dem Substrat die chemisch so modifizierte mehrwandige Nanoröhre durch Filtration allein oder durch Ausfällung und Filtration abgetrennt werden.

Gemäß einer Weiterbildung der Erfindung ist es vorgesehen, dass nach dem Schritt des Abtrennens aber vor dem Schritt des Inkontaktbringens die chemisch so modifizierte mehrwandige Nanoröhre in einem geeigneten Medium dispergiert wird.

Ferner kann die Erzeugung chemisch reaktiver Gruppen auf der äußeren Wand der mehrwandigen Nanoröhre mittels einer Oxidation der äußeren Wand erfolgen, wobei gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung die Oxidation durch Umsetzung mit einer starken oxidierenden Säure erfolgt.

Als starke oxidierende Säure kann Salpetersäure, Schwefelsäure, Chromsäure, Carosche Säure, Perchlorsäure, Jodsäure oder organischen Persäuren verwendet werden.

Weiterhin kann die Schwefelsäure als eine Mischung mit Wasserstoffperoxid eingesetzt werden.

Die Erzeugung chemisch reaktiver Gruppen auf der äußeren Wand der mehrwandigen Nanoröhre kann bei Raumtemperatur oder bis zur Siedetemperatur erfolgen.

Weiterhin ist es gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung vorgesehen, dass das Substrat chemisch reaktive Gruppen aufweist, die imstande sind, mit den chemisch reaktiven, auf der äußeren Wand der mehrwandigen Nanoröhre erzeugten Gruppen eine kovalente Bindung einzugehen.

Die chemisch reaktiven Gruppen auf dem Substrat können Nukleophile, beispielsweise Hydroxylgruppen sein.

Die auf der äußeren Wand der mehrwandigen Nanoröhre erzeugten Gruppen können Carboxylfunktionen sein.

Vor dem Inkontaktbringen können die Carboxylgruppen mit einem
5 Reagenz zur Begünstigung der kovalenten Bindung behandelt werden, wobei als Halogenierungsreagenz im Falle der Säurechloridbildung SOCl_2 , COCl_2 , PCl_3 , PCl_5 , CCl_4 und Ph_3P , PhCOCl , ClCOCOC oder Cl_2CHOMe , und als Kupplungsreagenz bei
10 direktem Umsatz von Säure- und Hydroxylgruppen Carbodiimide oder Mineralsäuren verwendet werden können.

Gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist es vorgesehen, dass für den Fall, dass Thionylchlorid als
15 Halogenierungsreagenz zur Aktivierung der auf der äußeren Wand der mehrwandigen Nanoröhre erzeugten Carboxylgruppen verwendet wird, eine Base zusätzlich verwendet wird, um die bei der Reaktion zwischen dem Säurechlorid auf der äußeren Wand der mehrwandigen Nanoröhre und den Hydroxylgruppen auf dem Substrat entstehende Chlorwasserstoffsäure zu
20 neutralisieren.

Als Base zur Neutralisation wird gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung bevorzugt eine nicht nukleophile Base verwendet, vorzugsweise ein alkylsubstituiertes Amin wie
25 beispielsweise Triethylamin oder Diisopropylamin, oder Imidazol, Pyridin oder eine Mischung aus Kalium-tert-Butoxid und tert-Butanol.

Zusätzliche Merkmale der Erfindung werden nachfolgend anhand
30 der Ausführungsformen mit Bezugnahme auf die Zeichnung erläutert.

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in den Figuren dargestellt und werden im weiteren näher erläutert.

35

Es zeigen

Figur 1 eine schematische Darstellung des Derivatisierens und des Aufbringens der mehrwandigen Nanoröhre auf dem Substrat gemäß einer Ausführungsform der Erfindung und

5

Figur 2 eine schematische vergrößerte Darstellung einer mit Carboxylgruppen derivatisierten mehrwandigen Nanoröhre mit kovalenten Bindungen mit dem Substrat.

10 Fig.1a zeigt eine mehrwandige Nanoröhre 100 in einem Behälter 103, der ein Medium 110 enthält, vor der Erzeugung chemisch reaktiver Gruppen auf der äußeren Wand der mehrwandigen Nanoröhre 100.

15 Fig.1b zeigt die Nanoröhre 100 mit chemisch reaktiven Gruppen 102, die durch eine kovalente Bindung 101 auf der äußeren Wand der mehrwandigen Nanoröhre 100 erzeugt worden sind.

Eine solche Derivatisierung der äußeren Wand der mehrwandigen
20 Nanoröhre 100 erfolgt gemäß diesem Ausführungsbeispiel durch Umsetzung mit starker oxidierender Säure.

Bevorzugt zu diesem Zweck ist beispielsweise die Verwendung von konzentrierter Salpetersäure (bis zu 100
25 Gewichtsprozent), Chromsäure, Carosche Säure, Schwefelsäure, bzw. Gemische aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid, Perchlorsäure, Jodsäuren oder organischen Persäuren.

Die Umsetzung kann bei Raumtemperatur oder bei einer
30 Temperatur bis zur Siedehitze der jeweiligen säurehaltigen Medium erfolgen. Durch die Behandlung mit starker oxidierender Säure in wässriger Umgebung werden Kohlenstoffatome auf der äußeren Wand der mehrwandigen Nanoröhre in die entsprechenden Carbonsäurereste umgewandelt.

35

Nach der Erzeugung chemisch reaktiver Gruppen 102 auf der Oberfläche der äußeren Wand der mehrwandigen Nanoröhre 100

können die chemisch so modifizierten Nanoröhren 100 wahlweise durch Filtration allein oder durch aufeinanderfolgende Ausfällung und Filtration von dem säurehaltigen Medium 110 abgetrennt werden.

5

Die abgetrennten derivatisierten Nanoröhren 100 können dann wahlweise gewaschen und dann in einem zweiten Medium 104 dispergiert werden oder ohne erstmals gewaschen zu werden, direkt nach dem Abtrennen in einem zweiten Medium 104
10 dispergiert werden, wie in Fig.1c dargestellt.

Das Ergebnis des Dispergierens der chemisch so modifizierten Nanoröhre 100 ist in Fig.1c gezeigt.

15 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann die in Fig.1c in dem Medium 104 dispergierte mehrwandige Nanoröhre 100 mit einem weiteren Reagenz umgesetzt werden, um die auf der äußeren Wand der mehrwandigen Nanoröhre 100 erzeugten chemisch reaktiven Gruppen 102 gegenüber Reaktion
20 mit einem Nukleophil durch weitere Derivatisierung zu aktivieren. Auf diese Weise wird die spätere Bildung einer kovalenten Bindung mit den vorzugsweise nukleophilen Gruppen auf dem Substrat begünstigt.

25 Für den Fall, dass die auf der äußeren Wand der mehrwandigen Nanoröhre 100 erzeugten Gruppen 102 Carboxylgruppen sind, kann eine solche Aktivierung durch Zugabe eines bekannten Halogenierungsreagenzes wie beispielsweise SOCl_2 , oder für den Fall des direkten Umsatzes der Carboxylgruppen mit
30 Hydroxylgruppen des Substrats eines bekannten Kupplungsreagenzes wie beispielsweise Carbonyldiimidazol, Dicyclohexylcarbodiimid oder Mineralsäuren erfolgen. Alternativ zu SOCl_2 , für die Konvertierung zum entsprechenden Säurechlorid kann auch COCl_2 , PCl_2 , PCl_3 , $(\text{CCl}_4$ und $\text{Ph}_3\text{P})$,
35 PhCOCl , ClCOCOCl oder Cl_2CHOMe verwendet werden.

Fig.1d zeigt den Fall, bei dem ein Substrat 106 in einem Substratgehäuse 105 nicht aus einem Material besteht, das chemisch reaktive Gruppen aufweist.

- 5 In diesem Fall werden die chemisch reaktiven Gruppen 107 zunächst auf dem Substrat mittels bekannter Verfahren beispielsweise durch Beschichtung mit einem Material, das chemisch reaktiver Gruppen aufweist, aufgebracht.
- 10 **Fig.1e** zeigt das Substrat 106 in dem Substratgehäuse 105, bei dem das Substratmaterial entweder bereits chemisch reaktive Gruppen 107 aufweist oder bei dem solche chemisch reaktive Gruppen 107 über die kovalente Bindung 108 auf die Oberfläche des Substrats 106 aufgebracht worden sind.
- 15 In jedem Fall ist die Oberfläche des Substrats 106 vorzugsweise hydrophil, so dass eine gute Haftung der ebenfalls durch die Derivatisierung hydrophil gemachten mehrwandigen Nanoröhre 100 gewährleistet ist.
- 20 **Fig.1f** zeigt das Inkontaktbringen des die derivatisierten mehrwandigen Nanoröhren 100 enthaltenden Mediums 104 mit dem Substrat 106. Für den Fall, dass Thionylchlorid oder ein anderes halogenierendes Reagenz bei dem in **Fig.1c**
- 25 dargestellten Schritt zur Aktivierung der auf der äußeren Wand der mehrwandigen Nanoröhre 100 erzeugten Carboxylgruppen verwendet wurde, kann eine zusätzliche Base bei dem in **Fig.1f** dargestellten Schritt zugesetzt werden.
- 30 Eine solche Base dient der Neutralisation der Chlorwasserstoffsäure, die bei der Reaktion zwischen den Säurechloridfunktionen auf der äußeren Wand der mehrwandigen Nanoröhre und den Hydroxylgruppen auf dem Substrat entsteht.
- 35 Somit wird während der Bildung der kovalenten Bindung 109 zwischen der Nanoröhre 100 und dem Substrat 106, bei der Säure entsteht, verhindert, dass die Gegenreaktion, nämlich

die saure Hydrolyse der gebildeten Estergruppe zwischen der Nanoröhre 100 und dem Substrat 106, stattfindet.

Für diesen Zweck werden möglichst nicht nukleophile Basen, beispielsweise alkylsubstituierte Amine wie beispielsweise Triethylamin oder Diisopropylamin, oder alternativ Imidazol, Pyridin oder eine Mischung aus Kalium-tert-Butoxid und tert-Butanol verwendet.

Fig.1g zeigt die kovalente Bindung 109 zwischen der derivatisierten mehrwandigen Nanoröhre 100 und dem Substrat 106.

Die auf diese Weise auf dem Substrat 106 gebundene mehrwandige Nanoröhre 100 bleibt daher rutschfest auf der Oberfläche des Substrats 106. Diese Rutschfestigkeit ermöglicht eine bislang unerzielte Beständigkeit im Aufbau von Nanoschaltkreisen.

Fig.2 zeigt eine schematisierte vergrößerte Darstellung einer mit Carboxylgruppen 203 derivatisierten Nanoröhre 201 beim Inkontaktkommen mit Hydroxylgruppen 204 auf der Oberfläche des Substrats 202.

Bei dieser Ausführungsform sind die Carboxylgruppen 203 der äußeren Wand der mehrwandigen Nanoröhre 201 nicht mit einem Halogenierungsreagenz modifiziert worden.

Die Bereiche, in denen das Bilden einer Esterbindung zwischen der mehrwandigen Nanoröhre und dem Substrat stattfindet, sind durch Ellipsen 205 hervorgehoben.

In diesem Dokument sind folgende Veröffentlichungen zitiert:

- 5 [1] P.M. Ajayan, Nanotubes from Carbon, Chem. Rev. 99,
S. 1787 - 1799, 1999
- [2] W. Han et al, Synthesis of Boron Nitride Nanotubes From
Carbon Nanotubes by a substitution Reaction, Applied
Physics Letters, Volume 73, Number 21, S. 3085 - 3087,
November 1998
- 10 [3] R. Martel et al, Single- and Multi-Wall Carbon Nanotube
Field-Effect Transistors, Applied Physics Letters,
Volume 73, Number 17, S. 2447 - 2449, October 1998
- 15 [4] G.S. Duesberg, W.J. Blau et al., Chemical Physics
Letters 310 (1999) 8-14
- [5] WO 97/32571
- 20 [6] WO 01/03208
- [7] DE 69221826 T2

Patentansprüche

1. Mehrwandige Nanoröhre mit einer äußeren Wand und zumindest einer inneren Wand,
 - 5 • bei der nur die äußere Wand oxidiert ist, und
 - bei der die zumindest eine innere Wand nicht oxidiert ist.
2. Mehrwandige Nanoröhre gemäß Anspruch 1,
 - 10 bei der die mehrwandige Nanoröhre eine mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhre oder eine mit Bornitrid dotierte mehrwandige Nanoröhre ist.
3. Verfahren zum Oxidieren nur der äußeren Wand einer
 - 15 mehrwandigen Nanoröhre,
 - bei dem eine mehrwandige Nanoröhre bereitgestellt wird;
 - bei dem die mehrwandige Nanoröhre einer Oxidation unterzogen wird; und
 - bei dem die so behandelte mehrwandige Nanoröhre isoliert
 - 20 wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3,
 - bei dem als mehrwandige Nanoröhre eine mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhre oder eine mit Bornitrid dotierte
 - 25 mehrwandige Nanoröhre verwendet wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 3 oder 4,
 - bei dem die Oxidation durch Umsetzung mit einer starken Säure erfolgt.
 - 30
6. Verfahren gemäß Anspruch 5,
 - bei dem als starke Säure Salpetersäure, Schwefelsäure, Chromsäure, Carcsche Säure, Perchlorsäure, Jodsäure oder organischen Persäuren verwendet werden.
 - 35
7. Verfahren gemäß Anspruch 6,

14

bei dem die Schwefelsäure als eine Mischung mit Wasserstoffperoxid eingesetzt wird.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 bis 7,
5 bei dem die Oxidation der äußeren Wand der mehrwandigen Nanoröhre bei Raumtemperatur oder bis zur Siedetemperatur der jeweiligen Reaktionsmischung erfolgt.
9. Substrat,
10 auf dem eine mehrwandige Nanoröhre gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 gebunden ist.
10. Elektronisches Bauelement,
welches das Substrat gemäß Anspruch 9 aufweist.

15

Zusammenfassung

Mehrwandige Nanoröhre sowie Verfahren zum Oxidieren nur der äußeren Wand einer mehrwandigen Nanoröhre

5

Die Erfindung betrifft eine mehrwandige Nanoröhre mit einer äußeren Wand und zumindest einer inneren Wand, bei der nur die äußere Wand oxidiert ist und die zumindest eine innere Wand nicht oxidiert ist.

10

Sign. Figur 2

11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

Bezugszeichenliste

- 100 Mehrwandige Nanoröhre
- 101 Kovalente Bindung
- 102 Auf der mehrwandigen Nanoröhre aufgebrachte chemisch
reaktive Gruppe
- 103 Behälter
- 104 Zweites Medium
- 105 Substratgehäuse
- 106 Substrat
- 107 Chemisch reaktive Substratgruppe
- 108 Kovalente Bindung
- 109 Kovalente Bindung zwischen der mehrwandigen Nanoröhre und
dem Substrat
- 110 Erstes Medium

- 201 Mehrwandige Nanoröhre
- 202 Substrat
- 203 Auf der mehrwandigen Nanoröhre aufgebrachte
Carboxylgruppe
- 204 Substrathydroxylgruppe
- 205 Veresterungsbereich